

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-170408

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 220/16
220/44
C 08 J 9/00

識別記号

MMD
MMY
CEY

庁内整理番号

7242-4 J
7242-4 J
8927-4 F ※

⑭ 公開 平成4年(1992)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規発泡プラスチック及びその製法

⑯ 特 願 平2-293759

⑰ 出 願 平2(1990)11月1日

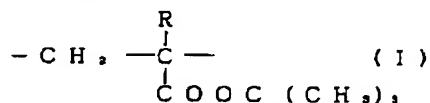
⑱ 発 明 者 多 田 尚 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
⑱ 発 明 者 白 石 義 信 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
⑱ 発 明 者 山 本 哲 也 愛知県名古屋市中区大江町10番地 三菱重工業株式会社内
⑱ 発 明 者 酒 井 茂 愛知県名古屋市中区大江町10番地 三菱重工業株式会社内
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 淳一
最終頁に続く

明 細 書

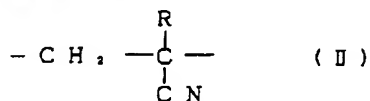
1. 発明の名称 新規発泡プラスチック及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 加熱することにより耐熱性でかつ低吸水性の発泡プラスチックを与える、式



(式中のRは水素原子又はメチル基)で示される構造単位と、式



(式中のRは水素原子又はメチル基)で示される構造単位の比が2/3～3/2(モル比)で、かつ式(I)及び(II)で示される構造単位の合計が全共重合体中、少なくとも20重量%である分子量50000～500000の共重合体。

(2) メタアクリル酸ターシャルブチル及び/又はアクリル酸ターシャルブチルとメタアクリロニトリル及び/又はアクリロニトリルとの比が2/3～3/2(モル比)から構成される重合性単量体混合物を少なくとも20重量%含有する重合性単量体混合物を重合させ、得られる共重合体を加熱発泡させることを特徴とする耐熱性でかつ低吸水性の新規発泡プラスチックの製法。

(3) 加熱温度が180～240℃である請求項2記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は加熱することによりポリ(メタ)アクリルイミドフォーム(メタアクリルイミドフォームあるいはアクリルイミドフォームを示す。以下同様に記す。)に変換しうる発泡性プラスチックに関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題〕

断熱材あるいは防音材として利用される発泡材料としてはポリウレタン発泡体、ポリ塩化ビニル発泡体等種々の材料が上市されている。近年、これら発泡材料が飛行機等の構造材料として、複合材料サンドイッチ板のコア材として用いられようとしている。これは従来より用いられてきたハニカム構造体の接着あるいは補修の困難さに依るものである。しかし従来の発泡材料ではサンドイッチ構造体の成形温度あるいは成形圧力に耐えられる材料は存在しなかった。

この耐熱性及び耐圧性の問題に対して種々の検討が行われている。例えば特公昭52-50219号公報、特公昭61-36532号公報及び特公昭61-36534号公報には、(メタ)アクリロニトリルと(メタ)アクリル酸を発泡剤例えば低級アルコール、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド等と

325重量%の増加と従来品よりは低くなっているものの、まだ高いレベルにある。またどの材料も低級アルコール、ホルムアミド等の発泡剤と共に重合させるため、重合温度を上げられず40~80℃で20~40時間という低温、長時間を要するものも生産性及び経済性の点で問題がある。

〔問題を解決するための手段〕

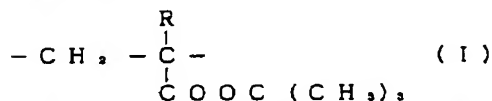
本発明者らは上記問題に悩み種々検討した結果、(メタ)アクリル酸ターシャルブチルと(メタ)アクリロニトリルを組み合わせることにより、高温短時間で重合させることができ、しかも特別な発泡剤を用いることなく低吸湿性でしかも耐熱性の発泡材料を製造できることを見出し、本発明を完成した。

もに共重合させた樹脂板を180~220℃で加熱発泡し、同時にイミド化した耐熱性ポリイミド発泡材料が記載されている。

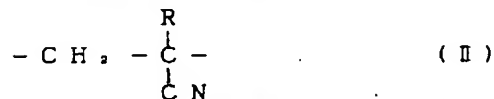
これらの発泡材料は密度0.03~0.2g/cm³程度と輕く、かつ耐熱性も180℃であり、通常の複合材料の成形温度に耐えうる耐熱性を有している。しかしこれらの材料は吸水性が非常に強い。例えば70℃の水中に浸漬させた場合、50日で460重量%という著しい重量増加を示す。これはポリウレタン・ポリ塩化ビニルの発泡体を同条件で吸水した場合、数十%の重量増加しかしないのに対し、約10倍と著しく高い。このため発泡前の樹脂及び発泡体ともに吸湿が大きく、室温に保管した場合、使用前に乾燥する必要があった。

これに対し特開昭61-272247号公報には、吸湿性を改善したポリイミド発泡材料が記載されている。これらの材料は低吸湿性のため通常の室温条件での保存が可能である。しかし70℃水中浸漬において、50日で

本発明は、加熱することにより耐熱性でかつ低吸水性の新規な発泡プラスチックを与える、式



(式中のRは水素原子又はメチル基)で示される構造単位と、式



(式中のRは水素原子又はメチル基)で示される構造単位の比が2/3~3/2(モル比)で、かつ式(I)及び(II)で示される構造単位の合計が共重合体中、少なくとも20重量%である、分子重50000~500000の共重合体である。

本発明はさらに、メタアクリル酸ターシャルブチル及び/又はアクリル酸ターシャルブチルとメタアクリロニトリル及び/又はアクリロニトリルとの比が2/3~3/2(モル比)から組成される重合性単合体を少なくと

も20重量%含有する重合性単量体混合物を重合させ、得られる共重合体を加熱することを特徴とする耐熱性でかつ低吸水性の新規発泡プラスチックの製法である。

本発明の発泡プラスチックは、前記の共重合体を180～240℃に加熱することにより、特別な発泡剤を必要とせずに製造できる。

本発明で用いる(メタ)アクリル酸ターシャルブチルと(メタ)アクリロニトリルの仕込み比は(メタ)アクリル酸ターシャルブチル/(メタ)アクリロニトリル=2/3～3/2(モル比)の範囲である。仕込みのモル比が前記の範囲外の場合は各重合性単量体が単独重合体となる可能性が高く、特に(メタ)アクリロニトリルの含量が高くなると側鎖のニトリル基の重合により、発泡体が黒づんだり、あるいは脆くなりやすく好ましくない。

本発明では(メタ)アクリル酸ターシャルブチル/(メタ)アクリロニトリル混合物を

20重量%以上含有する重合性単量体混合物を用いる。この含有率が20重量%よりも低くなると、発泡性能が悪くなるとともにイミド化の割合が低くなり、得られる発泡体の耐熱性が低下する。

(メタ)アクリル酸ターシャルブチル/(メタ)アクリロニトリル混合物に追加する他の重合性不飽和単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が好ましいが、共重合可能な他の不飽和単量体例えばスチレン、弗炭含有重合性不飽和単量体等を用いることもできる。

本発明において、特別な発泡剤を用いなくてもよいのは、(メタ)アクリル酸ターシャルブチルを180℃以上に加熱すると、ターシャルブチル基がイソブテンとして脱離し、このイソブテンが発泡剤として働くためである。

またイソブテン脱離後のカルボキシル基ともう一方の成分である(メタ)アクリロニトリルのニトリル基とが反応して(メタ)アクリルイミド製造を生じて耐熱性材料となる。

本発明の発泡可能な共重合体は、(メタ)アクリル酸ターシャルブチルと(メタ)アクリロニトリルとの比が2/3～3/2(モル比)から組成される重合性単量体を少なくとも20重量%含有する重合性単量体混合物を公知の方法で重合させることにより製造できる。

重合法としては、ラジカル重合開始剤の存在下に、50～120℃好ましくは60～100℃の温度で塊状重合させる方法を用いることが好ましい。

重合反応に際しては、重合発熱等を考慮して、重合温度、その他の条件について十分な注意を払う必要がある。

ラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパービレート、アゾビスイソブチロニトリル等が好ましい。

共重合体は180～240℃に加熱することにより発泡し、5～40倍発泡で密度0.02～0.25g/ccの発泡体得られる。この発泡体は約180℃までの耐熱性を有する。

本発明は、発泡剤を用いずに耐熱性の発泡材料が得られるという大きな効果のほかにも、いくつもの大きな特徴を有している。

まず、低温発泡性の発泡剤を用いないので重合温度を上げることが可能になり、重合時間を短縮できるため、生産性及び経済性の点で有利である。

さらに(メタ)アクリル酸ターシャルブチルと(メタ)アクリロニトリルとの共重合性は、従来技術である(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリロニトリルの組合せに比べて良好である。すなわち(メタ)アクリル酸ターシャルブチルと(メタ)アクリロニトリルとはランダム共重合しやすく、引き裂き起こるイミド化が良好に進む。これに対し、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリロニトリルに

においては(メタ)アクリル酸が先に重合したブロック重合体となり易く、イミド化の反応が起こりにくく、かつニトリル基の反応により、発泡体が黒づんだり脆くなりやすい。また(メタ)アクリル酸ターシヤルブチルを用いることにより、発泡前の樹脂の吸湿性が低下し、保存安定性が上がり、さらに発泡後の材料の低吸水性も期待できる。これは従来の材料が親水性の高いカルボキシル基を有していたのに対し、本発明の樹脂においては、より親水性の低いターシヤルブチル基を有しているためと思われる。

本発明による発泡材料は単独使用で耐熱用途の断熱剤、吸音材として用いられるほか、板状発泡材料の両面を熱硬化性樹脂を含浸した強化繊維補強材料いわゆるブリブレグでサンドイッチした材料を硬化させた構造体として有利に使用可能である。用いる強化繊維としては炭素繊維、ガラス繊維、ケブラー等の有機繊維などいづれでも使用可能である。

また、220℃で2時間加熱することにより、 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する発泡材料が得られた。

得られた発泡材料を長さ100mm×幅100mm×厚み25mmに切断し、70℃で48時間乾燥した後、95%RHの条件で吸湿試験を実施した。2日ほどで吸湿量は飽和し、4.1重量%の上昇を示した。発泡体密度による吸湿量の差はほとんどなかった。

比較例1.

M A A 60重量部、M A N 40重量部(モル比 $M A A / M A N = 1.17$)

ホルムアミド1重量部、イソプロピルアルコール1重量部及び α -ブチルパービバレート0.2重量部から成る均一な混合物を実施例1と同様にして40℃で70時間加熱し、さらに110℃で20時間加熱することにより透明な樹脂板を得た。この樹脂を200℃で2時間加熱することにより、 $0.05\text{kg}/\text{cm}^3$ の密度を有するポリイミドフォーム材料を得た。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中では重合性単量体を下記の略号で示す。

メタクリル酸ターシヤルブチル	: T B M A
アクリル酸ターシヤルブチル	: T B A
メタアクリロニトリル	: M A N
アクリロニトリル	: A N
メタクリル酸	: M A A

実施例1.

T B M A 70重量部、M A N 30重量部(モル比 $T B M A / M A N = 1.11$)及びアゾイソブチロニトリル2重量部を均一に混合した。引き続きこの混合物を、2枚のガラスの間にポリ塩化ビニル製のスペーサーをはさんだセルの間に流し込み、80℃で2時間硬化した。透明で均一な樹脂板が得られた。

この樹脂板を200℃で2時間加熱することにより、 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有するポリメタクリルイミドフォームが得られた。

得られた発泡材料を実施例1と同条件で吸湿したところ飽和吸湿量は8重量%増加という大きな値であった。

以上の結果より、本発明の樹脂組成物は高温短時間で硬化し、しかも特に発泡剤を添加することなしに、発泡体を得られる。また得られる発泡材料の吸湿量も、従来品に比べ低くなっていることがわかる。

実施例2、比較例2

用いる重合性単量体混合物として表1に示した組成物を用い、実施例1と同様にして80℃で2時間加熱して透明な樹脂板を得た。得られた樹脂板を200℃で2時間加熱して発泡体を得た。得られた発泡体の密度及び70℃、95%RH条件下における飽和吸水量を併せて表1に示す。

特開平4-170408(5)

実施例 3

実施例 1 で得られた発泡材を100 mm×100 mm×25mmに切断し、70℃で48時間乾燥した。この発泡体の長さ、幅、厚みを測定した後、180℃で2時間加熱して再び発泡体寸法を測定した。加熱後の発泡体の寸法の変形はいずれも1 mm以下であり、通常のCFRPサンドイッチ体の硬化条件に十分に耐えることがわかる。

出願人 三菱レイヨン株式会社
 “ 三菱重工業株式会社
 代理人 弁理士 高橋 淳一

表 1

重合性不飽和単量体 (重量部)				単量体モル比	発泡体密度 (g/cm ³)	発泡率 (重量%)
TBMA	TBA	MAN	AR			
75	—	25	—	1.41	0.05	4.0
60	—	40	—	0.71	0.06	3.6
80	—	—	20	1.49	0.04	4.1
70	—	—	30	0.87	0.06	4.0
65	—	—	35	0.69	0.07	4.0
—	70	30	—	1.22	0.06	4.1
—	60	40	—	0.78	0.07	3.9
—	75	—	25	1.24	0.05	4.2
90°	—	10	—	4.25	十分に発泡せず不均一な全体に発泡体	
50°	—	50	—	0.47		
40°	—	60	—	0.31		

* 比較例：単量体組成が本発明の範囲外である例。

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

// C 08 L 33:06

⑦発 明 者 沢 野 哲 也

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内